## **PCT**

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

Internationale ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:

D21H 17/72, 21/16 // 17:17, 17:29, 17:23, 17:09, 17:10

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/17491

A1 (43

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

15. Mai 1997 (15.05.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/04638

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Oktober 1996 (25.10.96)

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

195 40 998.1

3. November 1995 (03.11.95)

Veröffentlicht

Mit int

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ETTL, Roland [DE/DE]; Fritz-Haber-Strasse 3b, D-67454 Haßloch (DE). REUTHER, Wolfgang [DE/DE]; Am Pferchelhang 16, D-69118 Heidelberg (DE). LORENCAK, Primoz [SI/DE]; Göteborger Weg 37, D-67069 Ludwigshafen (DE). BONN, Johann [DE/DE]; Haardtstrasse 12, D-67258 Heßheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: AQUEOUS ALKYLDIKETENE DISPERSIONS AND THEIR USE AS SIZE FOR PAPER

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ALKYLDIKETEN-DISPERSIONEN UND IHRE VERWENDUNG ALS LEIMUNGSMITTEL FÜR PAPIER

#### (57) Abstract

The invention concerns aqueous alkyldiketene dispersions containing an alkyldiketene, cationic starch with an amylopectin content of at least 95 % by wt. and the following anionic dispersants: (a) 0.05 to 1.0 % by wt. of lignin sulphonic acid, condensation products of naphtalene sulphonic acid and formaldehyde, sulphonated polystyrene or salts or mixtures of such polymers and (b) 0.05 to 1.5 % by wt. of sulphuric acid half esters of alcohols with at least 10 C-atoms, mono- or diphosphoric acid half esters of alkoxylated alcohols with at least 10 C-atoms, mono- or diphosphoric acid esters of alkoxylated alcohols with at least 10 C-atoms, mono- or diphosphoric acid esters of alkoxylated alcohols with at least 10 C-atoms, c12-C30 alkyl sulphonic acids or salts or mixtures of such compounds. The invention also concerns the use of such alkyldiketene dispersions as bulk size in the manufacture of paper, paperboard and cardboard, as well as in making cellulose fibres water-repellent.

### (57) Zusammenfassung

Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen, die ein Alkyldiketen, kationische Stärke mit einem Amylopektingehalt von mindestens 95 Gew.-% und anionische Dispergiermittel (a) 0,05 bis 1,0 Gew.-% Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfoniertes Polystyrol, Salze und Mischungen der genannten Polymeren und (b) 0,05 bis 1,5 Gew.-% Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Schwefelsäurehalbester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, C12- bis C30-Alkylsulfonsäuren, Salze und Mischungen der genannten Verbindungen enthalten sowie die Verwendung der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie Hydrophobierung von Cellulosefasem.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Öşterreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polcn
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Ruminien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus ,	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
СН	Schweiz	u	Liechtenstein	SK	Slowakei
a	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	. TD	Tschad
cs	Tachechoslowakei	w	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadachikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dânemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda .
ES	Spanien	ML	Mali	· US	Vereinigte Staaten von Amerika
Fi	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

WO 97/17491 PCT/EF96/04638

Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen und ihre Verwendung als Leimungsmittel für Papier

#### 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen, die ein Alkyldiketen, kationische Stärke und anionische Dispergiermittel enthalten, sowie die Verwendung der wäßrigen Alkyldiketen-Disper-

10 sionen als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern.

Aus der EP-B-0 353 212 sind Leimungsmittel in Form von wäßrigen Emulsionen bekannt, die ein hydrophobes Cellulose-reaktives

15 Leimungsmittel, z.B. Fettalkyldiketen, und eine kationische Stärke mit einem Amylopektingehalt von mindestens 85 % und einem Kationisierungsgrad (D.S.) von 0,045 bis 0,4 enthalten. Der Anteil an Amylopektin in der kationischen Stärke beträgt vorzugsweise 98 bis 100 %.

20

Aus der EP-B-0 369 328 sind wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen bekannt, die bis zu 30 Gew. % Ketendimer enthalten. Weitere essentielle Bestandteile dieser Alkyldiketen-Dispersionen sind kationische Stärke, bevorzugt kationische Wachsmaisstärke,

25 Aluminiumsulfat, Carbonsäuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und Sulfonate wie das Natriumsalz von Ligninsulfonsäure oder Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren.

Aus der EP-B-O 437 764 sind stabilisierte wäßrige Alkyldiketen30 Dispersionen bekannt, die außer einem Alkyldiketen ein Schutzkolloid und einen Ester einer langkettigen Carbonsäure und einen
langkettigen Alkohol enthalten. Als Schutzkolloid kommen bevorzugt kationische Stärken in Betracht. Daneben können auch
Sorbitanester, Seifen, synthetische Detergentien und Verdickungs35 mittel wie Polymere von Acrylamid, Vinylpyrrolidon und N-Vinyl2-methylimidazolin eingesetzt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen zur Verfügung zu stellen, die lange gelagert 40 werden können und nach Möglichkeit scherstabil sind und eine hohe Konzentration an dispergiertem Alkyldiketen enthalten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen, die ein Alkyldiketen, kationische Stärke 45 und anionische Dispergiermittel enthalten, wenn die kationische

Stärke einen Amylopektingehalt von mindestens 95 Gew. % hat und daß die Dispersionen als anionische Dispergiermittel

- (a) 0,05 bis 1,0 Gew.-% Ligninsulfonsäure, Kondensate aus
   Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfoniertes Polystyrol, Salze und Mischungen der genannten Polymeren und
- (b) 0,05 bis 1,5 Gew.-% Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Schwefelsäurehalbester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylsulfonsäuren, Salze und Mischungen der genannten Verbindungen

enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der oben beschriebenen wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen als Masseleimungs20 mittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern.

Für die Herstellung der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen geht man vorzugsweise von C14 bis C22-Alkyldiketenen oder von 25 Mischungen solcher Alkyldiketene aus. Alkyldiketene sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden beispielsweise aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit tertiären Aminen hergestellt. Geeignete Fettalkyldiketene sind beispielsweise Tetradecyldiketen, Palmityldi-30 keten, Stearyldiketen und Behenyldiketen. Geeignet sind außerdem Diketene mit unterschiedlichen Alkylgruppen, z.B. Stearylpalmityldiketen, Behenylstearyldiketen, Behenyloleyldiketen oder Palmitylbehenyldiketen. Vorzugsweise verwendet man Stearyldiketen, Palmityldiketen, Behenyldiketen oder Mischungen aus Stearyl-35 diketen und Palmityldiketen oder Mischungen aus Behenyldiketen und Stearyldiketen. Die Diketene sind beispielsweise in Konzentrationen von 10 bis 45, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% in den wäßrigen Emulsionen enthalten.

- 40 Die Alkyldiketene werden in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke emulgiert, die erfindungsgemäß einen Amylopektingehalt von mindestens 95, vorzugsweise 98 bis 100 Gew.-%, aufweist. Solche Stärken können beispielsweise durch eine Fraktionierung üblicher nativer Stärken oder durch Züchtungsmaßnahmen aus solchen
- 45 Pflanzen gewonnen werden, die praktisch reine Amylopektinstärke produzieren, vgl. Gunther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Hamburg, Bers-Verlag 1984, Seiten 157 bis 160. Kationische

3

WO 97/17491

Stärken mit einem Amylopektingehalt von mindestens 95, vorzugsweise 98 bis 100 Gew.-%, sind auf dem Markt erhältlich. Die Amylopektinstärken haben eine verzweigte Struktur und besitzen einen hohen Polymerisationsgrad. Die Molekulargewichte (Zahlen-5 mittel) betragen beispielsweise 200 Millionen bis 400 Millionen. Für Wachsmaisstärke mit einem Amylopektingehalt von 99 bis 100 % werden in der Literatur durchschnittliche Molmassen (Zahlenmittel) von etwa 320 Millionen angegeben. Gemäß der Erfindung werden kationisierte Stärken eingesetzt, deren Amylopektingehalt 10 mindestens 95 % beträgt. Der Kationisierungsgrad der Stärke wird mit Hilfe des Substitutionsgrades (D.S.) angegeben. Dieser Wert gibt die Anzahl der kationischen Gruppen pro Monosaccharideinheit in der kationischen Stärke wieder. Der Substitutionsgrad (D.S.-Wert) der kationischen Stärken beträgt beispielsweise 0,010 bis 15 0,150, vorzugsweise 0,02 bis 0,1. In den meisten Fällen liegt er unterhalb von 0,045, z.B. weisen die besonders bevorzugt in Betracht kommenden kationischen Stärken einen Substitutionsgrad (D.S.) von 0,020 bis 0,040 auf.

20 Die Kationisierung der mindestens 95 Gew.-% Amylopektin enthaltenden Stärke erfolgt durch Einführung von Gruppen, die tertiäre oder quaternäre Stickstoffatome enthalten, z.B. durch Umsetzung der in Betracht kommenden Stärken, insbesondere Wachsmaisstärke, mit Dialkylaminoalkylepoxiden der Formel

25

$$CH_2 - CH - R^1 - N = R^2$$
(I)

oder mit Dialkylaminoalkylchloriden der Formel

30

C1CH<sub>2</sub>—CH—R<sup>1</sup>—N
$$=$$
R<sup>2</sup>
OH
(II)

35 oder vorzugsweise mit epoxidgruppenhaltigen quartären Ammoniumsalzen der Formel

40

$$\begin{array}{c|c}
R^2 \\
\downarrow_{\bigoplus} \\
CH_2 \longrightarrow CH \longrightarrow R^1 \longrightarrow N \longrightarrow R^3 \qquad X^{\Theta} \qquad (III) \\
\downarrow \\
R^4
\end{array}$$

oder der entsprechenden Halogenhydrine der Formel

C1CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH—R<sup>1</sup>—
$$N$$
—R<sup>3</sup>  $X^{\Theta}$  (IV).

In den Formeln I bis IV stehen die Substituenten R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Wasserstoff, R<sup>1</sup> bedeutet eine Alkylengruppe, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen. Beispiele für solche Verbindungen sind 3-Chlor-2-Hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid oder Glycidyltrimethylammoniumchlorid.

Außer der bevorzugt in Betracht kommenden Wachsmaisstärke eignen sich Wachskartoffelstärke, Wachsweizenstärke oder Mischungen aus 15 den genannten Stärken in jeweils kationisierter Form.

Die kationischen Stärken mit Amylopektingehalten von mindestens 95 % sind zu 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% in der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersion enthalten. Üblicherweise werden die 20 feinteiligen, wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen in der Weise hergestellt, daß man zunächst die mindestens 95 % Amylopektin enthaltenden Stärken in eine in Wasser lösliche Form überführt. Dies kann beispielsweise mit Hilfe eines oxidativen oder hydrolytischen Abbaus in Gegenwart von Säuren oder durch bloßes Erhitzen 25 der kationischen Stärken erfolgen. Das Aufschließen der Stärke wird bevorzugt in einem Jet-Kocher bei Temperaturen in dem Bereich von 100 bis 150°C vorgenommen. In der so erhältlichen wäßrigen Lösung der kationischen Stärke mit einem Mindestgehalt an Amylopektin von mindestens 95 Gew.-% dispergiert man dann minde-30 stens ein  $C_{14}$ - bis  $C_{22}$ -Alkyldiketen vorzugsweise in Gegenwart der Dispergiermittel (a) und (b) bei Temperaturen oberhalb von 70°C, z.B. in dem Bereich von 70 bis 85°C. Das Dispergieren der Alkyldiketene kann jedoch gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Dispergiermittel (a) oder (b) erfolgen. Um die erfindungsgemäßen 35 Dispersionen zu erhalten, fügt man dann das andere Dispergiermittel zu und homogenisiert die Dispersion gegebenenfalls. Die Dispergiermittel (a) und (b) können jedoch auch nach dem Dispergieren des Alkyldiketens in der oben beschriebenen wäßrigen Lösung einer kationischen Stärke der dann erhaltenen Dispersion 40 zugesetzt werden, wobei man die Mischung dann meistens nochmals der Einwirkung eines starken Schergefälles aussetzt, z.B. in einem Homogenisator bei Drücken bis zu 1000 bar. Die Alkyldiketen-Dispersion wird dann abgekühlt, so daß die Alkyldiketene in fester Form vorliegen. Man erhält feinteilige wäßrige Alkyldike-45 ten-Dispersionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von beispielsweise 0,5 bis 2,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 µm.

5

Als Dispergiermittel (a) kommen Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren, Styrolsulfonsäuregruppen enthaltenden Polymere wie sulfonierte Polystyrole oder die Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze der genannten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Verbindungen in Betracht. Sie sind in Mengen von 0,05 bis 1,0, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% in der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersion enthalten.

Die wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen enthalten als Dispergier10 mittel (b) 0,05 bis 1,5 Gew.-% Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester
von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Schwefelsäurehalbester
von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Monooder Diester der Phosphorsäure von alkoxylierten Alkoholen mit
15 mindestens 10 C-Atomen, C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylsulfonsäuren, Salze und
Mischungen der genannten Verbindungen. Die Schwefelsäurehalbester
leiten sich vorzugsweise von Alkoholen mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen ab oder von Mischungen solcher Alkohole. Für die
Herstellung von Schwefelsäureestern geeignete Alkohole sind
20 beispielsweise Laurylalkohol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol,
Behenylalkohol und die nach dem Oxo-Verfahren erhältlichen langkettigen Alkohole.

Die vorstehend genannten Alkohole mit mindestens 10 C-Atomen 25 eignen sich auch zur Herstellung von Mono- oder Diphosphorsäureestern, die ebenfalls Dispergiermittel sind. Die zur Herstellung der Mono- und Diphosphorsäureester bevorzugt eingesetzten Alkohole haben üblicherweise 12 bis 30 C-Atome.

- 30 Die Alkohole mit mindestens 10 C-Atomen, vorzugsweise solche mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen, können auch in alkoxylierter Form mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu Schwefelsäurehalbestern bzw. Mono- oder Diphosphorsäureestern umgesetzt werden. Die mindestens 10 C-Atome enthaltenden Alkohole können beispielsweise
- 35 mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert sein. Vorzugsweise verwendet man ethoxylierte Alkohole zur Herstellung der Dispergiermittel (b). Pro Mol Alkohol setzt man 1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 10, mindestens eines Alkylenoxids, vorzugsweise Ethylenoxid, ein. Man kann die in Betracht kommenden
- 40 Alkohole auch mit mehreren Alkylenoxiden umsetzen, so daß Blockcopolymerisate entstehen, die beispielsweise Blöcke aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Blöcke aus Ethylenoxid, Propylenoxid
  und Butylenoxid oder Blöcke aus Ethylenoxid und Butylenoxid
  enthalten. Die Reihenfolge der Blöcke kann dabei beliebig sein.
- 45 Ebenso kann man alkoxylierte Alkohole herstellen, die die Alkylenoxid-Einheiten statistisch verteilt haben, indem man beispielsweise ein Mischgas aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit

den langkettigen Alkoholen umsetzt. Vorzugsweise verwendet man Alkohole mit 12 bis 30 C-Atomen, die mit 2 bis 8 mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind.

5 Weitere geeignete Dispergiermittel (b) bis  $C_{12}$ - bis  $C_{30}$ -Alkylsulfonsäuren sulfonsäuren. Vorzugsweise kommen  $C_{18}$ - bis  $C_{22}$ -Alkylsulfonsäuren in Betracht.

Außer den freie Säuregruppen enthaltenden Verbindungen, die oben 10 genannt sind, eignen sich als Dispergiermittel (a) und (b) die Salze der oben unter (a) und (b) jeweils beschriebenen Säuregruppen enthaltenden Verbindungen wie Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Besonders bevorzugt liegen die Dispergiermittel (a) und (b) als Natriumsalz vor. Geeignet sind außerdem die Kalium-, Lithium-, Magnesium-, Kalzium- und Bariumsalze. Bevorzugt in Betracht kommende wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen enthalten beispielsweise kationische Stärke mit einem Amylopektingehalt von mindestens 98 Gew.-% und einem Substitutionsgrad (D.S.) von 0,02 bis 0,1 und als anionische 20 Dispergiermittel

- (a) 0,1 bis 0,5 Gew.-% Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfoniertes Polystyrol, Salze und Mischungen der genannten Polymeren und
- (b) 0,1 bis 1,0 Gew.-% Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Schwefelsäurehalbester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylsulfonsäuren, Salze und Mischungen der genannten Verbindungen.

Besonders bevorzugt sind solche wäßrigen Alkyldiketen-Dispersio-35 nen, die

(a) 0,1 bis 0,5 Gew.-% der Natrium- und/oder Kaliumsalze von Ligninsulfonsäure oder von Kondensaten aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und

40

25

(b) 0.1 bis 1.0 Gew.-% der Natrium- und/oder Kaliumsalze von Schwefelsäurehalbestern von Alkoholen mit 16 bis 22 C-Atomen und/oder Natrium- und/oder Kaliumsalze von  $C_{16}$ - bis  $C_{22}$ -Alkylsulfonsäuren

45

enthalten.

PCT/EP96/04638

7

Bei der Herstellung der Alkyldiketen-Emulsionen kann man außer den kationischen Wachsstärken gegebenenfalls noch andere übliche Schutzkolloide mitverwenden, die bei der Herstellung von Alkyldiketen-Emulsionen bisher verwendet worden sind, z.B. wasser-

- 5 lösliche Celluloseether, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyamide, Polyamidoamine sowie Mischungen der genannten Verbindungen. Die erfindungsgemäßen Dispersionen können gegebenenfalls weitere Stoffe enthalten, die in Alkyldiketen-Dispersionen üblich sind, z.B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carbonsäuren wie
- 10 Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure. Die Säuren werden, falls sie in den Alkyldiketen-Dispersionen enthalten sind, in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% eingesetzt. Die Alkyldiketen-Dispersionen können gegebenenfalls noch übliche Biozide enthalten, die in Mengen bis zu 1 Gew.-% angewendet werden können.

15

WO 97/17491

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen sind lagerstabil und gegenüber den bisher bekannten hochkonzentrierten wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen auch scherstabil. Sie können ebensogut verarbeitet werden wie niedrigkonzentrierte wäßrige

20 Alkyldiketen-Dispersionen.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern nichts anderes daraus hervorgeht, die Teile sind Gewichtsteile.

25

Beispiel 1

Man stellt zunächst eine 2,5 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von 98 % und einem
30 D.S.-Wert von 0,03 her, indem man die erforderliche Menge an
Stärke in Wasser suspendiert, die Suspension auf 95°C erhitzt und
solange bei dieser Temperatur rührt, bis eine klare Lösung entstanden ist.

35 Zu 84 Teilen der oben beschriebenen 2,5 %igen wäßrigen Lösung von Stärke gibt man nach dem Abkühlen auf eine Temperatur von 85°C 15,8 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen, 0,1 Teile des Schwefelsäurehalbesters eines Additionsprodukts von 3,5 mol Ethylenoxid an 1 mol Hexadecanol und 0,1 Teile Lignin-40 sulfonat. Die Mischung wird anschließend eine Minute mit einem Ultraturrax behandelt und dann bei einem Druck von 200 bar zweimal in einem Homogenisator (LAB 100) homogenisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 18,1 %.

#### Beispiel 2

Man stellt zunächst eine 3,25 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von 98 % und einem
5 D.S.-Wert von 0,035 her, indem man die erforderliche Menge an
Stärke in Wasser suspendiert, die Suspension auf 95°C erhitzt und
solange bei dieser Temperatur rührt, bis man eine klare Lösung
erhält.

10 Zu 77 Teilen der so hergestellten 3,25 %igen wäßrigen Stärkelösung gibt man bei einer Temperatur von 85°C 20 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen, 0,3 Teile Natriumligninsulfonat und 0,2 Teile des Monophosphorsäureesters von Hexadecanol. Die Mischung wird anschließend eine Minute mit einem 15 Ultraturrax behandelt, dann bei einem Druck von 200 bar zweimal in einem Homogenisator (LAB 100) homogenisiert. Nach dem Abkühlen

auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit

20 Beispiel 3

einem Feststoffgehalt von 23 %.

Man stellt zunächst eine 3,90 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von 98 % und einem D.S.-Wert von 0,03 her, indem man die erforderliche Menge 25 an Stärke in Wasser suspendiert, die Suspension auf 95°C erhitzt und bei dieser Temperatur solange rührt, bis eine klare Lösung entstanden ist.

Zu 76 Teilen der so hergestellten 3,90 %igen wäßrigen Stärke30 lösung gibt man bei einer Temperatur von 85°C 20 Teile einer
auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen, 0,1 Teile eines
handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensats
und 0,5 Teile des Natriumsalzes von Hexadecylsulfonsäure. Die
Mischung wird eine Minute mit einem Ultraturrax behandelt und
35 dann bei einem Druck von 200 bar zweimal in einem Laborhomogenisator homogenisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur
erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23,6 %.

#### 40 Beispiel 4

Das Beispiel 3 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man die wäßrige Stärkelösung in einem Jet-Kocher bei einer Temperatur von 135°C herstellt. Nach dem Homogenisieren und Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Diketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23,6 %.

#### Beispiel 5

Man stellt zunächst eine 4,20 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von mehr 5 als 98 % und einem D.S.-Wert von 0,041 her, indem man die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert und die Suspension in einem Jet-Kocher bei einer Temperatur von 135°C in Lösung bringt.

- 10 Zu 71 Teilen der so erhaltenen 4,20 %igen wäßrigen Stärkelösung gibt man nach dem Abkühlen auf eine Temperatur von 85°C 25 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen, 0,3 Teile eines handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensats und 0,5 Teile des Natriumsalzes von Hexadecylsulfonsäure.
- 15 Die Mischung wird eine Minute mit einem Ultraturrax behandelt und dann bei einem Druck von 200 bar zweimal in einem Laborhomogenisator homogenisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 28,8 %.

20

#### Beispiel 6

Das Beispiel 5 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man als Dispergiermittel 0,2 Teile Natriumligninsulfonat und 0,7 Teile 25 des Schwefelsäurehalbesters von Octadecanol anstelle der in Beispiel 5 angegebenen Mengen an anionischen Dispergiermitteln verwendet. Man erhält eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 28,9 %.

#### 30 Beispiel 7

Man stellt zunächst eine 3,90 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von 98 % und einem D.S.-Wert von 0,035 her, indem man die erforderliche 35 Menge an Stärke in Wasser suspendiert und die Suspension durch Behandlung in einem Jet-Kocher bei einer Temperatur von 125°C in Lösung bringt.

Zu 76 Teilen der so erhaltenen 3,9 %igen wäßrigen Lösung von
40 Stärke gibt man nach dem Abkühlen auf eine Temperatur von 85°C
20 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen,
0,3 Teile eines handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensats und 0,2 Teile des Schwefelsäurehalbesters
eines Additionsproduktes von 5 mol Ethylenoxid an 1 mol Octa45 decanol. Die Mischung wird dann eine Minute mit einem Ultraturrax
behandelt und anschließend bei einem Druck von 200 bar zweimal
in einem Laborhomogenisator geschert. Nach dem Abkühlen auf Raum-

temperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23,5 %.

Beispiel 8

5

Man stellt zunächst eine 5,30 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von 98 % und einem D.S.-Wert von 0,035 her, indem man die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert und die Suspension durch 10 Behandlung in einem Jet-Kocher bei 135°C in Lösung bringt.

Zu 66 Teilen der 5,30 %igen Stärkelösung gibt man nach dem Abkühlen auf 85°C 30 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen, 0,3 Teile eines handelsüblichen Naphthalinsulfon15 säure-Formaldehyd-Kondensats und 0,4 Teile des Monoesters aus Phosphorsäure und einem Additionsprodukt von 6 mol Ethylenoxid an 1 mol Octadecanol. Die Mischung wird eine Minute mit einem Ultraturrax behandelt und anschließend bei einem Druck von 200 bar zweimal in einem Laborhomogenisator geschert. Nach dem Abkühlen 20 auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 34,2 %.

#### Vergleichsbeispiel 1

25 Man stellt zunächst eine 3,25 %ige wäßrige Dispersion einer kationischen Stärke her, bei der das Verhältnis Amylopektin zu Amylose 3:1 beträgt und die einen D.S.-Wert von 0,033 hat, indem man die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert und die Suspension durch Rühren bei einer Temperatur von 95°C in 30 Lösung bringt.

Zu 77 Teilen einer so erhaltenen 3,25 %igen wäßrigen Stärkelösung gibt man nach dem Abkühlen auf 85°C 20 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen und 0,3 Teile Natriumlignin-35 sulfonat. Die Mischung wird eine Minute mit einem Ultraturrax behandelt und dann bei einem Druck von 250 bar zweimal in einem Laborhomogenisator geschert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 22,8 %.

40

#### Vergleichsbeispiel 2

Man stellt zunächst eine 4,20 %ige wäßrige Lösung einer kationischen Stärke her, bei der das Verhältnis von Amylopektin 45 zu Amylose 3:1 beträgt und die einen D.S.-Wert von 0,040 hat.

Hierzu wird die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert und durch Erhitzen auf 95°C in Lösung gebracht.

Zu 71 Teilen einer so erhaltenen 4,20 %igen wäßrigen Stärkelösung 5 gibt man nach dem Abkühlen auf 85°C 25 Teile einer auf 85°C erwärmten Schmelze von Stearyldiketen und 0,3 Teile eines handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensats. Die Mischung wird eine Minute mit einem Ultraturrax behandelt und anschließend in einem Laborhomogenisator bei einem Druck von 10 250 bar zweimal geschert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 28,3 %.

#### Vergleichsbeispiel 3

15

20

Stand der Technik gemäß EP-B-0 437 764

Man stellt eine 2 %ige wäßrige Suspension einer handelsüblichen kationischen Stärke (D.S.-Wert von 0,02) durch Suspendieren der erforderlichen Menge an kationischer Stärke in Wasser her und setzt danach soviel Schwefelsäure zu, daß der pH-Wert 3 beträgt. Danach erhitzt man die Stärkesuspension auf 95°C und rührt sie eine Stunde bei dieser Temperatur. Man erhält wäßrige Stärkelösung.

25

30

Zu 78 Teilen der so hergestellten 2 %igen wäßrigen Stärkelösung gibt man bei einer Temperatur von 85°C eine auf 90°C erhitzte Schmelze aus 20 Teilen Stearyldiketen und 2 Teilen Stearinsäureoleylester und behandelt die Mischung 3 Minuten mit einem Ultraturrax. Die Emulsion wird anschließend bei einer Temperatur von 70°C in einem Laborhomogenisator unter einem Druck von 150 bar zweimal homogenisiert und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine stabile Stearyldiketen-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23,5 %.

35

#### Vergleichsbeispiel 4

Stand der Technik gemäß EP-B-0 353 212

Durch Suspendieren von 125 Teilen einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von 99 % und einem D.S.-Wert von 0,072 in 2500 Teilen Wasser und anschließendes Erwärmen wurde eine klare, hochviskose, 4,76 %ige wäßrige Stärkelösung erhalten. Zu dieser Mischung fügte man 20 Teile des Natriumsalzes von sulfoniertem Polystyrol und 500 Teile Stearyldiketen unter Rühren zu. Die so erhaltene grobe Dispersion wurde in einem Homogenisator bei 200 bar geschert, abgekühlt

und anschließend durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von 12,9 % verdünnt.

#### Vergleichsbeispiel 5

5

10

15

Stand der Technik gemäß EP-B-0 369 328

Man stellt zunächst eine 5,05 %ige wäßrige Lösung von kationischer Stärke (Amaizo 2187) her, indem man 67,5 g der handelsüblichen Stärke mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 13 % und 6 g Natriumligninsulfonat in 1090,2 g Wasser suspendiert und erhitzt. Anschließend werden 15 g einer 5 %igen wäßrigen Essigsäurelösung und 300 g Stearyldiketen zugegeben. Die so erhaltene grobe Dispersion wird auf 70°C abgekühlt und in einem Laborhomogenisator unter einem Druck von 200 bar homogenisiert. Zu der noch heißen Emulsion fügt man unter Rühren 19,6 g einer 5 %igen Aluminiumsulfatlösung zu und kühlt die Mischung auf 25°C ab. Die Stearyldiketen-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 24,5 %.

20

In der Tabelle sind die Viskositäten der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen unmittelbar nach der Herstellung und nach einer Lagerung von 90 Tagen bei 25°C angegeben. In der Tabelle sind außerdem Leimungswerte angegeben, die bei Einsatz der Alkyl-

- 25 diketen-Dispersionen nach den Beispielen und Vergleichsbeispielen mit folgendem Stoffmodell erhalten wurden: holzfrei, 100 % gebl. Birkensulfat mit einem Mahlgrad von 35° Schopper-Riegler, 40 % Kreide und 0,025 % eines handelsüblichen hochmolelkularen Polyacrylamids als Retentionsmittel. Auf einem Rapid-Köthen-Blatt-
- 30 bildner wurden Papierblätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m² hergestellt. Der Aschegehalt betrug 17 %. Die Leimungswerte wurden nach einer Lagerung von 48 Stunden bei 23°C bestimmt.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, gab man in allen 35 Fällen zu dem Stoffmodell 0,1 % der gemäß den Beispielen oder Vergleichsbeispielen hergestellten Alkyldiketen-Dispersionen, bezogen auf festes Alkyldiketen.

Tabelle

der Dispersion  87,6  87,6  78,3  23  55  152,5  84,0  248,7  26  60  248,7  26  60  248,7  26  55  60  248,7  26  55  60  278,7  27  80  80  80  80  80  80  80  80  80  8	24 23 26 25 24 26 28	24 23 26 25 24 26 28 28	24 23 26 25 24 26 28 28	24 23 26 25 24 26 28 28 28 28	24 25 26 26 26 28 28 28 25 25		
24 25 26 26 27 24 26	24 23 26 25 24 26 28	24 25 26 26 27 28 28 28	24 25 26 26 28 28	24 23 26 26 27 28 28 28 28 28	24 23 26 26 26 28 28 28 28 25 26	24 23 26 26 26 28 28 28 28 28 28 26 26 26 26 27 28 28 28 28 29 29 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20	24 23 26 26 28 28 28 25 26 26 27 26 26 27 27 28 28 28 28 25 26 27 28 28 28 28 28 28 28 28 28 28 28 28 28
			1 1 1 1 1 1 1 .		1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		
78,3 152,5 84,0 248,7 212,4	78,3 152,5 84,0 248,7 212,4 189,9	78,3 152,5 84,0 248,7 212,4 189,9	78,3 152,5 84,0 248,7 212,4 189,9 545	78,3 152,5 84,0 248,7 212,4 189,9 545	78,3 152,5 84,0 248,7 212,4 189,9 545 > 2000	78,3 152,5 84,0 248,7 212,4 189,9 545 > 2000 - 1)	78,3 152,5 84,0 248,7 212,4 189,9 545 > 2000 - 1) - 1)
23,2 18,6 34,7 31,6	23,2 18,6 34,7 31,6 25,9	23,2 18,6 34,7 31,6 25,9 54,8	23,2 18,6 34,7 31,6 25,9 54,8				
18,6 34,7 31,6	18,6 34,7 31,6 25,9	18,6 34,7 25,9 54,8	18,6 34,7 25,9 54,8	18,6 34,7 25,9 54,8	18,6 34,7 31,6 25,9 54,8 89,8	18,6 34,7 31,6 25,9 . 54,8 89,8 237,1	18,6 34,7 31,6 25,9 54,8 89,8 237,1
34,7	34,7 31,6 25,9	34,7 31,6 25,9 54,8	34,7 31,6 25,9 54,8	34,7 31,6 25,9 54,8	34,7 31,6 25,9 54,8 89,8	34,7 31,6 25,9 54,8 89,8 237,1	34,7 31,6 25,9 54,8 89,8 237,1 265,2
31,6				*		2 ^	*
					2 <	*	20

1) Viskosität konnte nicht bestimmt werden, weil der Ansatz fest war

#### Patentansprüche

- Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen, die ein Alkyldiketen,
   kationische Stärke und anionische Dispergiermittel enthalten,
   dadurch gekennzeichnet, daß die kationische Stärke einen
   Amylopektingehalt von mindestens 95 Gew.-% hat und daß die
   Dispersionen als anionische Dispergiermittel
- (a) 0,05 bis 1,0 Gew.-% Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfoniertes Polystyrol, Salze und Mischungen der genannten Polymeren und
- (b) 0,05 bis 1,5 Gew.-% Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Schwefelsäurehalbester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 10 C-Atomen, C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylsulfonsäuren, Salze und Mischungen der genannten Verbindungen

#### enthalten.

- 25 2. Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kationische Stärke einen Amylopektingehalt von mindestens 98 Gew.-% und einen Substitutionsgrad (D.S.) von 0,02 bis 0,1 hat und daß sie als anionische Dispergiermittel
  - (a) 0,1 bis 0,5 Gew.-% Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfoniertes Polystyrol, Salze und Mischungen der genannten Polymeren und
- (b) 0,1 bis 1,0 Gew.-% Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Schwefelsäurehalbester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Mono- oder Diphosphorsäureester von alkoxylierten Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, C<sub>12</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylsulfonsäuren, Salze und Mischungen der genannten Verbindungen

enthalten.

- Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie kationische Wachsmaisstärken enthalten.
- 5 4. Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Substitutionsgrad (D.S.) der kationischen Stärken unterhalb von 0,045 liegt.
- Wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet, daß der Substitutionsgrad (D.S.)
   der kationischen Stärken 0,02 bis 0,040 beträgt.
  - 6. Wäßrige Alkyldiketen-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie

15

- (a) 0,1 bis 0,5 Gew.-% der Natrium- und/oder Kaliumsalze von Ligninsulfonatsäure oder von Kondensaten aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und
- 20 (b) 0,1 bis 1,0 Gew.-% der Natrium- und/oder Kaliumsalze von Schwefelsäurehalbestern von Alkoholen mit 16 bis 22 C-Atomen und/oder Natrium- und/oder Kaliumsalze von C<sub>16</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylsulfonsäuren
- 25 enthalten.
- Verwendung der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern.

35

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr 'mal Application No

PC:/EP 96/04638 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 D21H17/72 D21H21/16 //D21H17:17,D21H17:29,D21H17:23, D21H17:09,D21H17:10 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 D21H Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages WO 96 31650 A (BASF AG ) 10 October 1996 1-7 P,A see the whole document EP 0 353 212 A (GRACE W R & CO) 31 January 1-7 cited in the application see the whole document DATABASE PAPERCHEM 1,2,6,7 THE INSTITUTE OF PAPER SCIENCE AND TECHNOLOGY, ATLANTA, GA, US GOSHIKI, K. ET AL: "Sizing Composition for Papermaking" XP002024597 see abstract & JAP. PAT. KOKAI 250,499/89. OCT. 5, 1989. 8 P. CL.D21H3/02. FILED: JAP. APPLN. 74,592/88 (MARCH 30, 1988)., -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. X \* Special categories of cited documents: To later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention 'E' earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclorure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed '&' document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 5 February 1997 1 0, 03, 97 Name and mailing address of the ISA Authorized officer

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Ripwijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

- 1

Songy, 0

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr onal Application No PC:/EP 96/04638

		PC1/EP 30/04036			
	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Category *	Constitution of document, with numerous, where appropriate, or die resevant passages				
A	US 4 861 376 A (EDWARDS DEREK W ET AL) 29 August 1989 see the whole document & EP 0 369 328 A cited in the application	1,7			
٠.					
	· .				
		··			
		· (i)			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family member

Inter onal Application No PC 1/EP 96/94638

Patent document cited in search report	Publication date		ent family Publication mber(s) date		
WO-A-9631650	10-10-96	DE-A-	19512399	10-10-96	
EP-A-0353212	31-01-90	SE-B-	461404	12-02-90	
		AT-B-	396131	25-06-93	
		AU-B-	599539	19-07-90	
		AU-A-	3656089	04-01-90	
		BE-A-	1001708	13-02-90	
		CA-A-	1325315	21-12-93	
		CN-A-	1039607	14-02-90	
		DE-A-	3920356	28-12-89	
		ES-T-	2044222	01-01-94	
		FI-B-	95825	15-12-95	
		FR-A-	2633304	29-12-89	
		GB-A,B	2221228	31-01-90	
		JP-C-	1749322	08-04-93	
		JP-A-	2041496	09-02-90	
		JP-B-	4037200	18-06-92	
		PL-B-	162951	31-01-94	
		PL-B-	163115	28-02-94	
		SE-A-	8802355	23-12-89	
		US-A-	4964915	23-10-90	
US-A-4861376	29-08-89	AU-B-	620170	13-02-92	
/	<del></del>	AU-A-	4456489	31-05-90	
• .		CA-A-	1328712	26-04-94	
		DE-D-	68910473	09-12-93	
		DE-T-	68910473	03-03-94	
		EP-A-	0369328	23-05-90	
		ES-T-	2045350	16-01-94	
•		JP-A-	2264099	26-10-90	

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interrimonales Aktenzeichen
PC 1/EP 96/04638

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 D21H17/72 D21H21/16 //D //D21H17:17,D21H17:29,D21H17:23, D21H17:09,D21H17:10 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 D21H Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegnise) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffendichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. WO 96 31650 A (BASF AG ) 10.0ktober 1996 1-7 P,A siehe das ganze Dokument 1-7 EP 0 353 212 A (GRACE W R & CO) 31. Januar in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument 1,2,6,7 A DATABASE PAPERCHEM THE INSTITUTE OF PAPER SCIENCE AND TECHNOLOGY, ATLANTA, GA, US GOSHIKI, K. ET AL: "Sizing Composition for Papermaking" XP002024597 siehe Zusammenfassung & JAP. PAT. KOKAI 250,499/89. OCT. 5, 1989. 8 P. CL.D21H3/02. FILED: JAP. APPLN. 74,592/88 (MARCH 30, 1988)., -/--X Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen und der Fortsetzung von Feld C zu X Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Oor dem Prionisatamin verdientent worden ist ind mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern mur zum Verständins des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindus kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfindun kann meht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ausgeführt)

O" Veröffendichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P" Veröffendichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffendicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 1 0.03.97 5. Februar 1997 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl, Songy, 0 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Formbiatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr "onales Aktenzeichen
PC 1/EP 96/04638

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Ar							
1	US 4 861 376 A (EDWARDS DEREK W ET AL) 29.August 1989 siehe das ganze Dokument & EP 0 369 328 A in der Anmeldung erwähnt	1,7					
·							
1							
·		·					

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

PC 1/EP 96/04638

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied Patent	l(er) der familie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9631650	10-10-96	DE-A-	19512399	10-10-96
EP-A-0353212	31-01-90	SE-B-	461404	12-02-90
W 4000222	••••	AT-B-	396131	25-06-93
		AU-B-	599539	19-07-90
		AU-A-	3656089	04-01-90
		BE-A-	1001708	13-02-90
		CA-A-	1325315	21-12-93
		CN-A-	1039607	14-02-90
•		DE-A-	3920356	28-12-89
		ES-T-	2044222	01-01-94
•		FI-B-	95825	15-12-95
		FR-A-	2633304	29-12-89
		GB-A.B	2221228	31-01-90
		JP-C-	1749322	08-04-93
		JP-A-	2041496	09-02-90
•		JP-B-	4037200	18-06-92
		PL-B-	162951	31-01-94
		PL-B-	163115	28-02-94
		SE-A-	8802355	23-12 <b>-</b> 89
		US-A-	4964915	23-10-90
US-A-4861376	29-08-89	AU-B-	620170	13-02-92
		AU-A-	4456489	31-05-90
•		CA-A-	1328712	26-04-94
		DE-D-	68910473	09-12-93
		DE-T-	68910473	03-03-94
•		EP-A-	0369328	23-05-90
		ES-T-	2045350	16-01-94
		JP-A-	2264099	26-10-90

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patent/amilie)(Juli 1992)